

FROM :

29. Nov. 2007 10:44  
Searching PAJ

FAX NO. : 012024780844  
TAKANO&CO. +81-3-3235-1203

Nov. 29 2007 04:52PM P 30  
NO. 2271 P. 26/40  
1/1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-191540  
(43)Date of publication of application : 27.07.1990

(51)Int.Cl. B01J 13/00  
// A61K 7/00  
A61K 7/32  
A61K 9/06  
C08L 5/00

(21)Application number : 01-211188  
(22)Date of filing : 16.08.1989

(71)Applicant : UNILEVER NV  
(72)Inventor : BROWN CHARLES RUPERT TELFORD  
CUTLER ALAN NORMAN  
NORTON IAN T

(30)Priority  
Priority number : 88 88201754 Priority date : 17.08.1988 Priority country : EP

### (54) LIQUID BASED COMPOSITION CONTAINING GELLING POLYSACCHARIDE CAPABLE OF FORMING REVERSIBLE GEL AND ITS PREPARATION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To convert  $\geq 1$  gelling polysaccharide to a stable gel when desired by preparing a compsn. contg. the gelling polysaccharide which contains a microgel having an average. equiv. diameter below 100  $\mu$ , is fluid at a specific temp. and is capable of forming the reversible gel.

CONSTITUTION: The fluid compsn. contg. the  $\geq 1$  gelling polysaccharide of the amt. sufficient for forming the substantially soft reversible gel by imparting sufficient shearing force on the liquid contg. the gelling polysaccharides while cooling the liquid to its gelling temp. or below, then executing static cooling is prepd. This fluid compsn. is fluid at a temp. T, is softer than the gel formed after heating to the temp. exceeding the transition temp., then cooling down to the temp. T under static conditions and exists as the microgel in which the gelling polysaccharides have the average. equiv. diameter of 100  $\mu$ , more adequately <50  $\mu$ .

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

29. Nov. 2007 10:44

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 27/40

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑨ 公開特許公報(A) 平2-191540

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)7月27日

B 01 J 13/00

D 0345-4G※

審査請求 有 請求項の数 10 (全14頁)

⑭ 発明の名称 可逆性ゲルを形成可能なゲル化多糖を含む液体基剤組成物及びその調製法

⑮ 特 願 平1-211188

⑯ 出 願 平1(1989)8月16日

優先権主張 ⑰1988年8月17日⑱欧州特許機関(E P)⑲88201754.4

⑳ 発 明 者 チャールズ・ルバー 英団 エムケイ40・3ビーエス、マッドフオード、キヤット・アルフオード・ブ スル・ロード 92  
ラウン

㉑ 出 願 人 ユニリーバー・ナーム オランダ国ロッテルダム、バージミースターズ・ヤコブブローゼ・ベンノートシ レーン 1  
ヤーブ

㉒ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外2名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

可逆性ゲルを形成可能なゲル化多糖を含む液体基剤組成物及びその調製法

## 2. 特許請求の範囲

1. 可逆性ゲルを形成できる少なくとも一つのゲル化多糖を含む液体基剤の組成物で、ある温度Tにおいて前記組成物が液体であり、前記組成物を加熱して温度を上げるまで加熱後、静止条件下で同温度Tまで冷却した後に形成されるゲルよりも三倍以上に収縮率があり、このゲル化多糖(類)が主に100ミクロン、より好ましくは10ミクロン未満の平均直径径(small equivalent diameter)を有するミクロゲルとして前記組成物中に存在する液体基剤組成物。
2. ある温度Tにおける前記組成物の剪断弾性率が、本組成物を加熱後静止条件下で同温度Tまで冷却した後に得られる剪断弾性率の5分の1以下である請求項1に記載の組成物。

で冷却した後に得られる剪断弾性率の5分の1以下である請求項1に記載の組成物。

3. 前記ゲル化多糖(類)が、チタ、カッパ・カラゲニン、イオータ・カラゲニン、ゲラン(11111)、ファセルラン及びその混合物から成る群から選択される請求項1又は請求項2に記載の組成物。
4. 前記温度Tが0度から100度の範囲にある請求項1乃至3のいずれか1請求項に記載の組成物。
5. 前記組成物が前記液体の少なくとも50重量%を含む請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載の組成物。
6. 前記組成物が食用に適し水で、5乃至10重量%の脂肪及び少なくとも10重量%の水及び糖類の合計量を含む請求項1乃至5のいずれかに記載の組成物。
7. 前記液体をもとに計算したゲル化多糖の濃度が1.1乃至15重量%である請求項1乃至6のいずれか1請求項に記載の組成物。

29. Nov. 2007 10:45

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO.2271 P. 28/40

## 特開平2-191540 (2)

1. 静止冷却で可逆性ゲルを形成するために十分な量のゲル化多糖を少なくとも一つ含む液体組成物を調製する方法で、本液体をそのゲル化温度以下に冷却する固形ゲル化多糖(固)を含む液体を充分な剪断に供し、静止冷却によって得られるよりも実質的に軟らかい組成物を得る方法。

1. 前記液体組成物の調製方法における同一の冷却速度を適用したときに得られる液体含有固形多糖のG'と時間の関係を用いて、G'が平衡値の5%となる前に剪断を開始し、G'が平衡値の11%となる前には剪断を中止しないこととする請求項8に記載の方法。

11. 前記液体を少なくとも18℃に冷却する間この液体を剪断に供する請求項8又は請求項9に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は可逆性ゲルを形成可能な少なくとも一つのゲル化多糖を含む液体基剤の組成物及びこの

ような液体基剤の組成物を調製する方法に関する。ここで可逆性ゲルとは加熱時融解し、その後冷却すると再びゲルを形成するゲルを意味する。可逆性ゲルを形成可能なゲル化多糖として、例えば、明胶、カラゲニン、ファーセルラン、グワン、ペクチン等が挙げられる。

(先行技術)

可逆性ゲルの調製に関しては、先行技術で広く記載されてきた。特に周知の一例として、一般的な生物成長支持体である寒天平板の形成に用いられる寒天ゲルの調製が挙げられる。従来の寒天平板は、加熱寒天溶液をペトリ皿に入れ本溶液がゲル化し不動状態となるまでこの皿を放置することによって形成されていた。

本発明の一つの側面は、可逆性ゲルを形成可能な少なくとも一つのゲル化多糖を含む液体基剤組成物であり、この組成物は、ある温度で液体であり前記組成物を低剪断速度を施すまで加熱後静止条件下に同温度下まで冷却し形成されるゲルに比べて実質的に軟らかいこと特徴とする。前記ゲ

ル化多糖(固)はこの組成物内において100ミクロン未満の平均当量直径(average equivalent diameter)を有して存在しており、50ミクロン未満であるのが好ましい。

温度Tは0度から10度であるのが好ましく、さらに5度から10度範囲であるのがより好ましい。

特定の組成物の低剪断速度とは、ゆっくりと温度を上昇させた時、顕微鏡的大きさであろうと内因の大きさであろうと秩序ある形態が完全に消失する温度である。低剪断速度は示差走査熱量測定法によって測定できる。本組成物の低剪断速度は、そのゲル融点より幾らか高めであり得る。

本組成物のゲル融点は、全く同一の成分を含む静止条件下で冷却し得られたゲルの融点を測定することによって定めることができる。静止条件下で冷却することは、全く剪断を行わずに冷却することと理解すべきである。ここで剪断(shearing)という用語は、摩擦、かき混ぜ(stirring)及び振とう等の作用を含む。

ゲルの融解点温度は下記の方法を用いて適宜測定できる。試料をガラス試験管に入れ、完全に5度とする。次に試験管をプログラム可能な水浴に浸した水ジACKETに置く。約1mmの直径を有する鋼球ボールを試験管に置き、表面張力効果を最小とするためにわずかに押す。11度又は低融点ゲルの場合にはさらに低い温度で1時間平衡とした後、0.15度/分の加熱条件を適用する。ゲル融点は、ボールが試料中に沈降し始める温度である。ボールの動きは、移動顕微鏡を用いて観察できる。

本発明の液体組成物はいくつかの利点を提供する。本組成物はより可動性の状態で試験に保存することができるが、前記組成物の低剪断速度より高い温度に加熱しその後加熱溶液を静止条件下で冷却し通常のゲルを形成させるだけでいつでもより硬い通常の状態に戻すことができる。

本液体組成物は、その可動状態のために、任人可動な液体に匹敵し、流動することができ水平表面を形成することもある。よって本発明の液体

29. Nov. 2007 10:45

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 29/40

## 特開平2-191540 (3)

組成物の可動状態は、簡易な加熱を可能とする。本組成物は容易にポンプでくみ上げることができ、所望の時にはいつでも安定な硬いゲルに変換することができる。このようにして得られた硬いゲルは、さらに、加熱及びその後の静止条件下での冷却によって同成分から最初に調製したゲルと識別することができる。

また、本液体組成物は圧延（例、摩擦又は牽引）で破砕し、極めて滑らかで脂肪状のコンシステンシーを呈するという利点を有する。本特許によって、この液体組成物は適当な成分（例、香料、着色料、香味料）を含有することによって清涼スホンタリーム、モイスチャローション、スプレッド等の製品に変換することができる。本発明の組成物が低圧で破砕後に破砕することは、硬いゲルが凍結時におかれたときに破壊される微細とは本質的に異なっている。

本発明の液体組成物は、例えばベトリ皿内の脂肪の如く便利に用いられる。ある一定量の本液体組成物を単にベトリ皿に塗布だけで増地として作

用とすることが出来る。成長阻害剤を所望するならば、液体組成物の測定量をベトリ皿に注いだ後、ベトリ皿をゲル融点を超えるまで加熱しそして冷却する。すると、当技術において周知の従来法により得た増地と識別不可能な硬い増地が形成される。

本液体組成物のもう一つの利点は、スプレッド調整に適宜使用できることである。多少分散したゲル化粒子を含む本発明の液体組成物は、安定な油中水型分散液を得るために脂肪マトリックスに分散させることができ便利である。従来工程を用いる場合油中水型分散液の調製を妨害する水溶性成分を含有する分散液をこの方法で調製することができる。スプレッドのような油中水型エマルジョンの調製に際し、本発明の液体組成物を用いることによってさらに、このエマルジョン内のゲル化小滴の大きさが液体組成物中ゲル化ビーズの大きさに大きく依存するという利点が生ずる。又本発明の液体組成物がエマルジョン化のための従来技術を用いて連続脂肪相中に取り込まれると、エマル

ジョン化の前後におけるミクロゲルの平均当量直径は実質的に変わらない。従って、本発明含有（加熱）ゲル化剤を脂肪相中にエマルジョン化する従来工程に比べ、小滴の大きさをより容易に制御できる。

本組成物の可動状態を、ゲルを破砕し相互の上を回転し滑ることの出来る粒子にすることにより形成され得る可動状態の増大と関係してはならない。このようにして得たゲル粒子は肉眼で見える大きさであり顕微鏡でも見る事が出来る。すなわち、それらは100ミクロンを超える大きさを有している。従って、このような破砕ゲルは、当初のゲルと同一の特性（例、硬度）を有する数多くの比較的大きな断片から断片的に構成される。破砕ゲルと本発明の組成物のもう一つの顕著な差異は、破砕ゲルは明らかに液体を放出する傾向を示すことである。

破砕ゲルと対照的に本液体組成物は顕微鏡下に観察すると、極めて小さなミクロゲルから構成され、このミクロゲルは100ミクロン以下の平均当

量直径を有する。10ミクロン以下であるのがさらに好ましい。ここで平均当量直径とは、0.1乃至200ミクロンの範囲の当量直径を有するミクロゲルの数加算平均当量直径である。本発明の液体組成物中に存在するミクロゲルが0.1乃至100ミクロンの範囲の平均当量直径を有するのが最も好ましい。

このミクロゲルの当量直径分布は、顕微鏡像から算定される。上記は手計式で行うこととあるが、さらに再現性の良い結果を得るために、微分析コンピュータによって直径分布を定めるのが好ましい。当然、適用色率は、直径分布を正しく求めるために適切でなければならない。0.1乃至100ミクロンの範囲の直径分布を求めるためには、倍率100倍が適切と見られた。さらに、微分析コンピュータを用いて判明した平均当量直径が、重層粒子が分散粒子と見なされず代わりにひとつの大粒子と見なされるため、粒子濃度に変化するに注意すべきである。本組成物中の形態ミクロゲルは0.1ミクロン未満又は100ミクロンを超

29. Nov. 2007 10:45

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 30/40

## 特開平2-191540 (4)

える大きさを有することとできるが、好ましくは多量重量の10%、さらに好ましくは15%を超える量が、1.1乃至100ミクロンの範囲の直径を有するミクロゲルの形態で存在し、1.1乃至100ミクロンの範囲にあるものがさらに好ましい。

同一組成物を静止下にゲル化点以下に冷却することによって得たゲルと比較すれば本組成物の乾燥度を同温度における両組成物の剪断弾性率を比較することによって測定することができる。温度Tにおける本組成物の剪断弾性率は、加熱後静止条件下で同温度Tまで冷却した後に得られるゲルの剪断弾性率の5分の1以下であることが好ましい。

組成物の剪断弾性率は本明細書で以下に述べる方法を用いて求めることができ、それは、ある温度Tにおける剪断弾性率を求めるために、同温度Tを超え温度まで平衡に加熱することなくこの温度で試料を平衡とすることである。

本明細書で述べるゲル化点とは、ゆっくり冷却

することによって秩序ある形態が形成される温度を意味する。本発明による組成物のゲル化点は、本組成物を転移点を越えるまで加熱後静置の試料に分け、静止条件下で1度ずつ異なる温度で平衡にした後、各試料上に約1センチメートルの鋼板を落下することによって測定できる。試料を最高温度で平衡とすることから出発し、試料を平衡とした温度によって試料が秩序状態になるならば、鋼板が沈降しない最初の試料の平衡温度がゲル化温度である。

さらに好ましい実施例では、本発明の液体組成物の剪断弾性率が温度Tで100ポア以上であり、さらに好ましくは剪断弾性率が1乃至150ポアの範囲であるのが好ましい。本組成物を加熱後同温度Tまで静止冷却し得られたゲルの剪断弾性率が少なくとも100ポアで、少なくとも100ポアであるのが好ましい。

本発明は、その組成物が自然に肉眼的に見て三次元網状構造から成るゲルを形成するゲル化多量に適用できる。数例の多量、特にホス、カップ、カ

ラゲニン、イオータ・カラゲニン及びファースルワンは、極めて顕著にこの特徴を示す。

我々は、理論によって限定されることを好まないが、本液体組成物の可動状態は肉眼的スケールで三次元構造の欠如によって説明できる。それぞれ、本発明の結入可能組成物の及び11倍希釈の同組成物の顕微鏡写真を示した第1図及び第2図からわかるように、結入可能組成物は本質的に非凝集性のミクロゲルで構成されている。第1図及び第2図から懸念できるように、本組成物のミクロゲルは球形又は不整形である。

本液体組成物は懸液媒体を基剤とするのが好ましい。前記媒体が、水、エタノール、イソプロパノール及びそれらの混合物から成る群から選ばれるのがさらに好ましい。大部分の目的では、水は通常の使用媒体である。本組成物は塩濃度が少なくとも30重量%の媒体を含むのが好ましく、70重量%の媒体を含むのがさらに好ましい。

本発明の液体基剤組成物は、液体及びゲル化多量のほかに他の成分をも含むことができる。その

ような付加的成分は、ゲル化多量が溶解している媒体中に溶解できない。従って、本組成物は2以上の明らかな相を含有することができる。この付加的非凝集性成分が組成物の主要成分である場合、このような液体は液体基剤組成物ではないと言うこともできるが、それにもかかわらずこのような組成物も本発明に包含される。実際、比較的流動性の液体含有ゲル化多量が存在することが少なくとも二つの明らかな相を含有する液体で認識されている。

液体と非凝集性の成分を含有する本発明の液体組成物の例として、ゲル化多量含有凝結水性相及び前記水性相中に分散した脂肪相から成る組成物が挙げられる。

本発明の液体組成物はその特定の流動性によって及び適切な成分が添加されていれば、ステーククリーム、メイシチャーローション、ヘアゲル(1:1:1)、デオドラント剤、経口防止剤等の化粧品を含むパーソナルケア用品として、又は飲料のような食品として便利に利用できる。本発

29. Nov. 2007 10:46

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 31/40

## 特開平2-191540 (5)

体組成物は、通常、大部分の上記商品又はパーソナルケア製品を構成する。本組成物は、軟膏及びスキンクリームのような比較的に粘稠の系及びデオドラント剤のようなより粘稠性に劣る系の両方に有効に用いられる。軟膏及びスキンクリームで用いられるとき、本組成物は、持続性の油っぽい膜への感触を与える固着性エマルジョンを必要とせず適当な流動性を有することができるという利点を提供し、例えばデオドラント剤に用いられるとき、本組成物は、通常用いられる合成ポリマーよりもむしろ天然のポリマーを包含することによって粘稠の液体組成物が得られるという利点を供する。デオドラント剤中のゲル化多量の公知の含有では、硬いゲルが形成されるという欠点が生じ、このデオドラントを入れた容器からの放出が妨げられる。

本発明の製品及びパーソナルケア用製品に適切に含有される物質の例としては、下記が挙げられる。

(1) 香料は芳香という形態で感度反応を増強させ、

米国特許第4,311,151号【レバークラザーズ社（Leaver Brothers & Co.）】に記載のようなデオドラント用芳香剤は芳香反応を付与するのに加えて体臭も緩和することができる。

(2) メントール、メンタルラクナート、メンタルピロリドンカルボキレレート、β-メチル-β-メントン-1-カルボキサミド及び他のメントール誘導体のようなスチンクローラント（肌臭除剤）は肌への鎮痛という形態で感度反応を高める。

(3) イソブチルピリミリスチート、シリコーン油、鉱油及び植物油のような潤滑剤は、肌の滑らかさの増大という形で感度反応を高める。

(4) 香料以外のデオドラント剤の作用は肌表面上のミクロフローラ、特に体臭出現に関与するミクロフローラのレベルを低下させるか又は除去物を除去することである。香料以外のデオドラント剤の前駆体も同様に用いることができる。

(5) 発汗防止剤の作用は肌表面上における汗の出

現を減少させるか又は除去することにある。

(6) アコリン作動性剤の作用は、汗が肌表面に到達する前に汗の発生を減少させるか、又は除去することにある。その例として、スコポラミンヒドロブロミド及びベンゾイルスコポラミンヒドロブロミドのようなそのエステルの如くスコポラミン誘導体が挙げられる。

#### (7) 乳化剤

乳化剤は非イオン性、陰イオン性又は陽イオン性であることができる。適切な固着剤の例として、

111172 (ポリオキシエチレン	
-1-ステアリアルエーテル)	4.1
111151 (ポリオキシエチレン-1-	
セチルエーテル)	5.1

#### (8) 香料元通剤

本発明の組成物はまた、広範囲の分子類から選択することのできる脂性元通剤を適宜含むことができる。特に脂性元通剤には通達元通剤及び陽イオン性ポリマー類が包含される。低炭

中の欧州特許出願第1130411.1に、種々の適切な元通剤が記載されている。

#### (9) 日焼け防止剤

本発明のエマルジョンは1個以上のサンスクリン活性成分の成分から適宜構成することができる。

本発明で適宜用いることのできるサンスクリン活性成分の量は、有効治療量として通常、本組成物重量の0.1乃至10%であり、0.1乃至5%が好ましく、さらに1乃至5%であるのが最適である。

パーソナルケア用製品に従来から用いられてきた上記成分に加え、本発明の組成物は、着色料、炭素粉、防腐剤、酸化剤のような成分の化粧品、薬品等で従来用いられている並を適宜含む。

組成物含有本発明ゲル化多量体は、適切な感度性を有し香料、着色料、防腐剤、潤滑剤を含むとき、スプレッド、特に低カロリースプレッドのような食品に適用することができる。

本発明の組成物は、着色料、香料、脂肪、

## 特開平2-191540 (6)

塩、抗酸化剤、乳化剤等のような種々の添加成分を含有することができる。本発明の組成物は食用に適し、しかも少なくとも10質量%の水及び/又は脂肪を含有するのが好ましい。本組成物が水溶液状態で5乃至10重量%の脂肪を含有するのが最も好ましい。

本液体組成物中の液体は、静止ゲル化できる量のゲル化多糖(類)を含有するのが好ましい。ここで液体とは、ゲル化多糖が最も容易に溶解する生成物中の液体相を意味する。ゲル化多糖の量は10質量%より低くすることができるが、凝縮度も可能である。液体を簡単にさらに好ましいゲル化多糖の範囲を計算すると、0.1-10重量%となる。寒天についての好ましい範囲は液体の0.1-5重量%である。カラゲニン類及びフーセルランについての好適な範囲は液体の0.1乃至10重量%である。本発明の好ましい寒天抽出物中の液体は、本組成物中において結晶相を形成する。

本発明の組成物は、ゲル融解温度及びゲル化温

度を改変する機能を有する物質、例えばゲル融解及びゲル化点に種々な影響を有する塩類のようなイオン類を含有することができる。

本発明の別の面は、静止冷却時に可逆性ゲルを形成する少なくとも一つのゲル化多糖を充分量含有する液体組成物を調製する方法であり、本方法において、ゲル化多糖(類)を含有する液体をそのゲル化温度以下まで冷却し、十分な剪断に供し、静止冷却によって得られる組成物よりも実質的に軟らかい組成物を得る。

極めて低い温度範囲冷却し本工程の利点を得ることもできるが、ゲル化多糖(類)含有液体を少なくとも10℃は冷却しながら剪断を適用するのが好ましい。ゲル化多糖(類)含有液体をゲル化点の少なくとも10℃上からゲル化点の少なくとも10℃下まで冷却中に剪断を適用するのがさらに好ましい。

以下方法は、一定の組成物に対しある冷却速度で適切な生成物を得るために要する剪断時間を測定するために用いることができる。10=プレート

及び厚さのコンジオメトリー (type penetrometer) 及び水浴をボーリン (Boiling) 101 レオメータ ( Rheometer ) 又は同等の装置に設置する。水浴の温度を、被験物質の凝縮点より少なくとも10℃低くする。被験多糖液体試料をコーンとプレート間に置き、プレート間におけるギャップを1mmとする。プレート間にシリコーン油を塗布し、試料の乾燥を防止する。

試料が水浴温度と平衡になるまで10分間置く。その間、振動数(f)を1Hz、振幅を1.1度を設定する。液体組成物調製法に用いられたものと同等か又はそれに匹敵する冷却速度となし、被験物質のゲル化温度より少なくとも10℃低い温度まで冷却する。

連続的正弦波振動を開始し、冷却時及びより低温に適した後少なくとも1時間の間、便利な時間間隔(Δ)でコンプライアント度を記録する。下記式から剪断動的剛性率(G')

$$G' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta$$

式中

$$\tau_0 = \tau_0 / \sin \delta \quad (\text{N/m}^2)$$

$$\gamma_0 = \gamma_0 / \sin \delta \quad \text{m}$$

$\tau$ は剪断力、

$\gamma$ は剪断歪、

$\delta$ は相角度。

さらに詳細な情報は、ウィレン&サンズ社 (J. Wiley & Sons Inc.) 出版 J. D. フェリー (Ferry) 著 "ビスコエラスチックプロパティーズ・オブ・ポリマーズ (Viscoelastic Properties of Polymers)" 第一巻 4-11頁で得ることができる。

時間に対するG'のプロットから調製することのできるG'の平衡値は、形成されたゲルに特徴的である。NaCl (1.5% w/v) 及びソルビン酸カリウム (0.1% w/v) 水溶液中カッパノイオータ (10:10) カラゲニン (1% w/v) を例として図3図に示した。

本方法による液体組成物調製における上記分析方法に照して進むと、G'が平衡値の5%、さらに好ましくは2%となる前に剪断を開始するの

29. Nov. 2007 10:47

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 33/40

## 特開平2-181540 (7)

が良く、G'が平均値の11%、さらに好ましくは13%となるまでは剪断を終了しない。本工程において剪断を適用すべき期間についての有用な示唆を得るためには、分析方法に適用された冷却方法が前記工程に適用された冷却方法に極めて類似していることが重要である。

本工程はバッチ工程としても実施することができ、例えば、(事前加熱した)一連の液体含有多量体を1個以上の冷却及び剪断装置を連続的に通過させることによって連続的又は半連続的方法で本工程を実施するのが好ましい。

本発明は、水中油型エマルジョンを油中水型エマルジョンに反転することによって分散相含有物助溶成分を調製する方法を包含する。後者の工程において、水相のゲル化に充分な量のゲル化多量体を含有する水中油型エマルジョンが剪断条件下においてゲル化温度に冷却される。従って凝結水相がミクロゲルで構成される液体組成物に置換される。ミクロゲル形成後、冷却及び剪断条件が水油型エマルジョンの油中水型分散への反転を誘

発する。

本発明は又、1個より多いゲル化多量の適用も包含する。液体含有本ゲル化多量が前記組成物中における多量の臨界濃度を超えるそれぞれの濃度レベルで2個以上のゲル化多量を含む場合、前記各多量のゲル化点以下にこの液体を剪断しなければならない。特定の組成物におけるゲル化多量の臨界濃度は、プリティッシュ・ポリマー・ジャーナル (Pr. Polym. J.) 11巻 (1979年)、164頁に記載の如く異なる濃度のゲル化剤含有の一連の試料群の剪断弾性率の測定値から計算することができ、

本発明をさらに下記の実施例によって示す。

## 【実施例】

## 実施例1

重量1重量%【オキシド (Oxide)】商標名L111及び脱イオン水11%から成る製剤を調製した。重天を11℃の水に溶解後この溶液を15℃に温め、次に電磁攪拌機でよく攪拌しながらガラスビーカー中でゆっくり冷却した。攪拌溶液が

13℃の濃度に加えるまで冷却を続けた。室温以下まで溶液を冷却するために、このビーカーを氷水に浸置した。

この溶液を10℃まで温めた。11℃及び13℃の間で、溶液は注人可能な液体であった。本液体が安定で、その条件下で明らかな変化もなく9ヶ月間室温に保存できることが判明した。他物質も本液体中に添加し攪拌でき、又その条件下で変化はなかった。

本液体の試料を95℃まで再加熱後、攪拌せずに冷却させた。元の重天加熱溶液試料を静止条件下で冷却することによって得たゲルと識別不能の硬いゲルまで冷却した。再加熱後に得た硬いゲルの剪断弾性率は、剪断冷却で得た注人可能液体の剪断弾性率の5倍よりも大きかった。

## 実施例2

実施例1を繰り返したが、重天を溶解後溶液を15℃まで温めた後、1分間たり13%の熱濃度の添加プロセス中で冷却した。溶液は、試験4ユニットを通過中に冷却された。第1、第3及び第4ユ

ニット【ボテーター (Votator)】商標名として公知)において、冷却装置をかき込むことによって本溶液を剪断に供した。第2ユニット(C-ユニットと呼ばれる)において、放射状に突出するピンを有するローターとローターに向けて内側に放射状にピンを突出している周囲の冷却ジャケットの間の環状空間を溶液は通過した。装置4台分のジャケットは10℃の水によって冷却した。

この連続工程による冷却で得た重天溶液は再度安定な注人可能液体であり、保存することができ、さらに、15℃まで加熱後動かすことなく冷却することによって硬いゲルに変換することもできた。注人可能液体を再加熱後得た重天ゲルの剪断弾性率は、剪断冷却で得た注人可能液体の剪断弾性率の5倍よりも大きかった。

## 実施例3

重天3%及び脱イオン水11%から成る製剤を用いて、C-ユニット1台中で剪断下に注人可能液体となるまで冷却し、実施例2を繰り返した。この注人可能液体は15℃まで再加熱後動かすことなく



29. Nov. 2007 10:47

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 34/40

## 特開平2-191540 (B)

は加することによって、自己保持性の硬いゲルに硬化することができた。再加熱後に得られた硬いゲルの剪断弾性率は、剪断冷却で得られた注入可能凝体の剪断弾性率の5倍より大きかった。

注入可能凝体を標準110倍で剪断条件下に観察した。得られた像の写真を第1図に示した。注入可能凝体をその濃度イオン水で10倍に希釈後、試料を取り×111の倍率で顕微鏡下に観察した。像写真を第2図に示した。希釈後の試料中に存在するミクロゲルの平均当量重量をクォンティメット (Quantimet) 970 分光分析器で測定した。111倍のミクロゲルを測定したところ、平均当量重量は約10ミクロンであることが判明した。5%未満の粒子が1ミクロンを超える当量重量を有すると見られた。ミクロゲル間にくらゝかなりが固着されたので実際には真の平均当量重量は1ミクロンより極めて小さかった。

## 実施例4

- 1.3%カラゲニン  
0.41%塩化ナトリウム

## 脱イオン水 調整

を含有する処方を開製した。

本固体を11℃の水に溶解後、実施例4に述べた如く剪断しながら冷却した。冷却後の生成物は濃厚凝体でゆっくり加熱すると15℃で急激に希薄化を示した。

## 実施例5

カッパおよびイオータ・カラゲニンの当量混合物であるカラゲニンを用いて、実施例4および5を両方ともに繰り返した。極めて類似の結果が得られたが、冷却時に相成に対し、さらに強力な剪断を適用することが必要であることが判明した。

## 実施例7

- 4%カラゲニン (15:15 カッパ:イオータ)  
0.41%塩化ナトリウム  
1.55%ソルビン酸カリウム

## 脱イオン水 調整

を含有する処方を開製した。

本固体を11℃の脱イオン水に溶解後、実施例4に述べた如く剪断をかけながら冷却した。冷却後

## 1.55%ソルビン酸カリウム

## 脱イオン水 調整

から成る処方を用いた。

カラゲニンは、重量比10:10のカッパ及びイオータ・カラゲニンであった。カラゲニン及び塩を11℃の脱イオン水に溶解後15℃まで短時間加熱した。本溶液を15℃まで冷却しさらに、剪断をかけながら11℃から15℃まで冷却した。剪断をかけながらの冷却は、本溶液を冷却ボーターを通過させる実施した。

冷却生成物は濃厚なポンプ可搬凝体であり、ゆっくり加熱すると約15℃で急激に粘性を失った。15℃まで再加熱後冷却することにより得た硬いゲルの剪断弾性率は、同温度で測定した場合、剪断冷却で得た注入可能凝体の剪断弾性率の5倍より大きかった。

## 実施例6

- 1.2%カラゲニン (10:10 カッパ:イオータ)  
0.41%塩化ナトリウム  
1.55%ソルビン酸カリウム

の生成物はむしろ濃厚なコンシステンシーを有する凝体であった。

## 実施例8

- 4%カッパ・カラゲニン  
1%加水分解スターチ  
1.41%塩化ナトリウム  
1%ソルビン酸カリウム

## 脱イオン水 調整

からなる処方を開製した。

実施例4の操作を再び行った。剪断冷却後の生成物は、石臼ゼリー (Pudding Jellies) に似たコンシステンシーを有していた。生成物中の加水分解スターチの凝集は膨張の先駆現象を増大し、生成物は透明の外観を示した。

## 実施例9

カッパ:イオータ・カラゲニンの10:10混合物である1%カラゲニンを用いて、実施例4を繰り返した。必然的に類似の結果が得られた。

## 実施例10

下記の成分を基礎とし、ポイスチャーローショ

29. Nov. 2007 10:47

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO.2271 P. 35/40

## 特開平2-191540 (9)

ンを作った。

成分	質量%
カッパ・カラゲニン X 8880 <sup>91</sup>	1.05
イオータ・カラゲニン X 8885 <sup>91</sup>	1.45
グリセロール	3.00
塩化ナトリウム	1.00
ニパゲン (Nipagen) 商標名 M <sup>92</sup>	6.10
着色料	0.03 ~ 0.05
香料料	0.10
水	残量

91 コペンハーゲン・ペクチン・ファクトリー  
(Copenhagen Pectin Factory) (コペンハーゲン、デンマーク) より

92 メチル-β-D-グルコサリウム、保存料、ニパ・ラボラトリーズ (Nipa Laboratories)、ラントウィット・フアドレ (Lantwit Fader)、ポンティブリッド (Pontilid)、ウェールズ (Wells) より

成分	質量%
カッパ・カラゲニン X 8880	0.840
イオータ・カラゲニン X 8885	0.360
グリセロール 87 (英国産品)	3.000
塩化ナトリウム	0.410
塩化カリウム	0.040
着色料	0.03 ~ 0.05
香料料	0.10
水	残量

異なる着色料および香料料を用いて実施例 4 に記載と同方法で、4 種の異なる試料を作った。

試料	着色料	香料料
(a) ピンク 0.05%	ラズベリー油 ナチュラルピンク	
(b) ブルー 0.05%	チェリー油 インディゴカーミン	

4 種の異なる試料を実施例 4 に記載と同方法で、異なる着色料および香料料を用いて作った。すなわち、

試料	着色料	香料料
(a) ピンク 0.05%	ラズベリー油 ナチュラルピンク	
(b) ブルー 0.05%	チェリー油 インディゴカーミン	
(c) 黄色 0.05%	ユーカリ (Eucalyptus) (Citraldores) 油	

(d) 緑 0.03% 銅クロロフィル リンゴ油

得られたローション剤は皮膚に塗り込むと、滑らかでかつ保湿性であるようだった。短時間塗り込むと皮膚は非常に滑らかで全く油っぽさがないように見えた。

実施例 1.1

下記の成分を基礎とし、モイステチャークリームを作った。

(c) 黄色 0.05%	ユーカリ (Eucalyptus) (Citraldores) 油
(d) 緑 0.03%	銅クロロフィル リンゴ油

このモイステチャークリームは、皮膚に塗り込んだとき、明らかに滑らかで保湿効果をもたることが判明した。

実施例 1.2

グリセロールの代わりに出題物質が 1.5 質量%のブリジェ 181158 (非イオン性界面活性剤、シグマ・ケミカル社 (Sigma Chemicals Ltd.)、プール (Pool)、ドールセツト (Dorset) 001718H、英国) を含有する点を除き、実施例 1.1 と同成分から出発し、同方法でクレンジング剤を調製した。

実施例 1.3

水道水ワセリン複製品を下記成分から調製した。

成分	質量%
カッパ・カラゲニン X 8880	0.01

29. Nov. 2007 10:48

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 36/40

## 特開平2-191540 (10)

塩化ナトリウム	0.41
ソルビン酸カリウム	1.43
グリセロール	1.11
水	質量

上記組成物は、91℃に保持した高圧混合物を下記の如く運転するスクレーブドサーフェイス熱交換器（ポーター）を通過させ、調製した。

ユニット速度	1200回/分
ジャケット温度	11℃
入口温度	11℃
出口温度	11℃
フィード速度	511/分

このようにして得た製品は、約33℃のゲル融点を有しているらしく、ラセリンに極めてよく似た粘性と皮膚感を有していた。

## 実施例1-4

水溶性スプレッドを下記の処方箋を基調として調製した。

成分	重量%
----	-----

11重量%のヒコア (Hyco) Sと19重量%のひまわり油の脂肪相及びカッパ・カラゲニン 1.3重量%、ソルビン酸カリウム 1.15重量%および塩化ナトリウム 1.15重量%の水相相を用いて第2の脂肪相を作った。これは、91℃のゲル融解温度を呈した。両製品とも滑らかでかつ延展性があり、1カ月間15℃と33℃の間を温度を露置させても全く油が厚み上がることがなかった。したがって、この両の製品は無添加物における製造販売に極めて適している。

## 実施例1-5

脂肪源スプレッドを下記の処方箋で調製した。

## 水相相

塩化ナトリウム	1.4 重量%
ソルビン酸カリウム	0.42 重量%
蜜天	1.1 重量%
水	51.12 重量%

乳剤でpHを 5.5に調整した。

## 脂肪相

ハードストック	17.6 重量%
---------	----------

カッパ・カラゲニン	2.1 重量%
バーム脂肪	24 重量%
(11℃のスリップ融点まで硬化)	
ひまわり油	15 重量%
塩化ナトリウム	0.3 重量%
ソルビン酸カリウム	1.43 重量%
カゼイン酸ナトリウム	0.1 重量%
香料およびパーカロチン	
水	100まで

ゲル融解温度を49℃とするように処方を選択した。水溶性成分を溶解後これに溶解脂肪を加え、クレベコ (Clavico) 商標名) のシナイザーを用いて2000psiで均質化した。孔板を用いてpHを 5.5に調整した。

この配合物は、1000/分の処置量で91℃から10℃まで温度が低下するようにジャケット温度を設定した2000回転で運転中の冷却スクレーブドサーフェイス熱交換器（ポーター）を通過させることによって処理した。

ひまわり油	11 重量%
モノグリセリド	0.2 重量%
レシチン	0.2 重量%
着色料および香料	

初期温度91℃を有する水相相を、両方ともに1400回/分で運転、最終出口温度が約10℃の二台の冷却ユニット中で剪断し冷却した。このようにして得た製品中のミクロゲルは、容積加重平均粒径10ミクロンを有し、1℃で一晩保存した。保存後、水相相を11℃まで加熱し脂肪相と混合した。スプレッドは、スクレーブドサーフェイス熱交換器、1-ユニット、第2スクレーブドサーフェイス熱交換器および第2ユニットからなる一連の（操作）を用いて作られた。用いた処置量は511/分で、ジャケット温度は約1000回/分であった。分散水相は、容積加重平均粒径 9ミクロンを有することが判明した。水相相中蜜天濃度を 1.1重量%から 0.5重量%まで低下させて一晩保存しなくても同型の結晶が得られた。

29. Nov. 2007 10:48

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 37/40

## 特開平2-191540 (11)

## 実施例 9

成長支持増地を下記の処方で調製した。

成分	重量%
オキソイド (商標名)・111 塩化	1
オキソイド (商標名)・プロス10.1	2.1
水	100にする

本成分を33℃の水に溶解した。一連の4つの冷却剪断装置 [スクレーブドサーフェイス熱交換器 (A-ユニット) と次にB-ユニット、第2スクレーブドサーフェイス熱交換器及び第2C-ユニット] をエタノールで洗浄後、塩化及びプロスを通過させた。用いた処置条件は下記のようなものである。

処置ユニット	間/分	出口温度
A-ユニット 1	4000	13℃
B-ユニット	4000	14℃
A-ユニット 2	1500	21℃
C-ユニット 1	1500	13℃

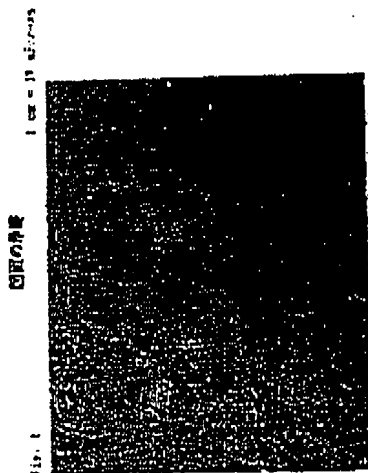
501/分の処置量で、滑らかに注入可能な液体が

得られたが、この注入可能な液体は 3℃で1週間保持しても硬いゲルを形成しなかった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明組成物の顕微鏡写真、第2図は15倍希釈の同組成物の顕微鏡写真であり、第3図は本発明組成物の剪断動的弾性率の、時間に対するプロット図である。

特許出願代理人  
弁護士 山崎 行 雄

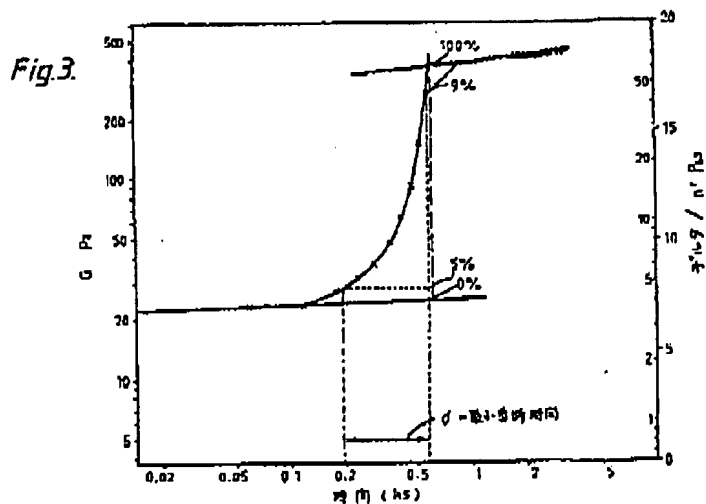


29. Nov. 2007 10:48

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 38/40

特開平2-101540 (12)



第1頁の続き

④Int. Cl.<sup>3</sup>

// A 61 K 7/00

7/32

8/06

C 08 L 5/00

識別記号

R

J

D

LAW

庁内整理番号

7308-4C

7308-4C

6371-4C

7624-4C

6770-4J

④発明者 アラン・ノーマン・カ  
トラー④発明者 イアン・ティモシー・  
ノートン英国 エヌエヌ3・2キユーワイ、ノーザンブトン、プロ  
ードミード・アベニュー 12エイ英国 エヌエヌ10・9イーゼッド、ノーザンツ、ラッシュ  
デン、グランジウェイ 51

29. Nov. 2007 10:48

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 39/40

特開平2-191540 (13)

特許庁長官 殿

平成 2年 1月 2日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示  
平成1年特許第211188号
- 2 発明の名称  
可逆性ゲルを形成可能なゲル化多糖を含む液体基剤組成物及びその調製法
- 3 改正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名 義 ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ
- 4 代理人  
住 所 東京都千代田区金田町1丁目1番2号  
相互永田ビルディング 8階 電話 561-9371  
氏 名 (7101) 井原士 山 崎 博  
氏 名 (7003) 井原士 木 村 博  
氏 名 (5788) 井原士 日 野 謙 男
- 5 従属特許通知の日付
- 6 改正の対象  
明細書、図面に代わる写真(第1図及び第2図)並びに正式図面(第3図)。
- 7 改正の内容  
別紙のとおり。



特許庁長官 殿

平成 2年 3月 12日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示  
平成1年特許第211188号
- 2 発明の名称  
可逆性ゲルを形成可能なゲル化多糖を含む液体基剤組成物及びその調製法
- 3 改正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名 義 ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ
- 4 代理人  
住 所 東京都千代田区金田町1丁目1番2号  
相互永田ビルディング 8階 電話 561-9371  
氏 名 (7101) 井原士 山 崎 博  
氏 名 (7003) 井原士 木 村 博  
氏 名 (5788) 井原士 日 野 謙 男
- 5 従属特許通知の日付
- 6 改正の対象  
明細書。
- 7 改正の内容  
別紙のとおり。



- 1 明細書、第40頁第5行「第1図は」から第6行「(炭酸水素ナトリウム、)までの記載を「第1図は、本発明組成物中のゲル化多糖の分子重量の範囲は、(分子量200倍)、第2図は100倍程度の範囲の組成物中のゲル化多糖の分子重量の範囲は、(分子量400倍)であり。」に訂正する。

- 1 特許請求の範囲を以下の通り訂正する。

「1 可逆性ゲルを形成できる少なくとも一つのゲル化多糖を含む液体基剤の組成物で、ある温度Tにおいて前記組成物が液体であり、前記組成物を乾燥温度T<sub>1</sub>まで加熱後、静止条件下で同温度T<sub>1</sub>まで冷却した後に形成されるゲルよりも実質的に軟らかであり、このゲル化多糖(類)がエに100ミクロン、より好ましくは50ミクロン未満の平均当量重量(molar equivalent weight)を有するミクロゲルとして前記組成物中に存在する液体基剤組成物。

2 ある温度Tにおける前記組成物の剪断弾性率が、本組成物を加熱後静止条件下で同温度T<sub>1</sub>まで冷却した後に得られる剪断弾性率の5分の1以下である請求項1に記載の組成物。

3 前記ゲル化多糖(類)が、チト、カッパ、カラゲニン、イオータ、カラゲニン、グラン(1:1:1)、フェルラン及びその混合物

29. Nov. 2007 10:49

TAKANO&amp;CO. +81-3-3235-1203

NO. 2271 P. 40/40

特開平2-191540 (14)

から成る群から選択される請求項1又は請求項2に記載の組成物。

4. 前記温度が0度から101度の範囲にある請求項1乃至3のいずれか1請求項に記載の組成物。

5. 前記組成物が少なくとも30重量%の前記液体を含有する請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載の組成物。

6. 前記組成物が食用に適し水溶液中で、5乃至10重量%の脂肪および少なくとも10重量%の水及び脂肪の合計量を含有する請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の組成物。

7. 前記液体をもとに計算したゲル化多糖の濃度が0.1乃至15重量%である請求項1乃至6のいずれか1請求項に記載の組成物。

8. 静止冷却で可塑性ゲルを形成するために十分な量のゲル化多糖を少なくとも一つ含有する液体組成物を調製する方法で、本組成物をそのゲル化温度以下に冷却する間前記ゲル化多糖(膜)を含有する液体を充分な剪断に供し、

静止冷却によって得られるよりも実質的に軟らかい組成物を得る方法。

9. 前記液体組成物の調製方法における同一の冷却速度を適用したときに得られる液体含有前記多糖のG'と時間の関係を用いて、G'が平衡値の5%となる前に剪断を開始し、G'が平衡値の95%となる前には剪断を中止しないこととする請求項8に記載の方法。

10. 前記液体を少なくとも10℃は冷却する間この液体を同時に供する請求項8又は請求項9に記載の方法。」

2 明細書、第4頁、第11行「軟らかいこと」を「軟らかいことを」に訂正する。

3 同、第5頁、第9行乃至10行「肉眼的」を「肉眼的」に訂正する。

4 同、第8頁、初行「成長固支持体」を「成長硬質支持体」に訂正する。

5 同、第9頁、第11行「大きさ」を「平均的な大きさ」に訂正する。

6 同、第11頁、第5行「ミクロゲルが」を「ミク

ロゲルは」に訂正する。

7 同、第13頁、第11行乃至12行「10重量%」を「少なくとも10重量%」に訂正する。

8 同、第14頁、第11行「本発明の」を「本発明組成物を用いる」に訂正する。

9 同、第16頁、第11行「微生物を」を削除する。

10 同、第17頁、第10行「凝固剤」を「乳化剤」に訂正する。

11 同、第18頁、第4行「本発明の」を「本発明組成物を用いる製品における」に訂正する。

12 同、同頁、第7行「本発明で」を「本発明組成物を用いる製品において」に訂正する。

13 同、第21頁、第4行、8行及び11行「試験物質」を「試験物質」に訂正する。

14 同、第22頁、第10行「16頁」の後に「(スタンダード・ブック・ナンバー (Std Book Number) 111 15714 1)」を加える。

15 同、同頁、第11行乃至13行「水溶液中カッパノイオータ (10:90) カラゲニン」を「水溶液中 10:90のカッパノイオータ・カラゲニン」に訂正

する。

16 同、第23頁、第8行乃至9行「液体含有多糖」を「液体含有ゲル化多糖」に訂正する。

17 同、第24頁、第11行「組上げ」を「くみ上げ」に訂正する。

18 同、同頁、第1行「1.15」を「1.13」に訂正する。

19 同、第25頁、第14行「安定剤」を「安定剤」に訂正する。

20 同、第26頁、初行「実施例5」を「実施例15」に訂正する。

FROM :

FAX NO. : 012024780844

Nov. 29 2007 04:54PM P 45

Page 1 of 1